

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2 0 0 3 - 3 4 6 8 0 1

(P 2 0 0 3 - 3 4 6 8 0 1 A)

(43) 公開日 平成15年12月5日 (2003. 12. 5)

| | | | | |
|----------------------------|-------|---------|--------------|---------|
| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テ-マコ-ト* (参考) | |
| H 0 1 M | 4/58 | H 0 1 M | 4/58 | 5H029 |
| H 0 1 G | 9/00 | H 0 1 G | 9/00 | 5H050 |
| | 9/058 | H 0 1 M | 4/02 | D |
| H 0 1 M | 4/02 | | 10/40 | Z |
| | 10/40 | H 0 1 G | 9/00 | 3 0 1 A |
| 審査請求 | 未請求 | 請求項の数 9 | OL | (全 8 頁) |

(21) 出願番号 特願2002-152650 (P2002-152650)

(22) 出願日 平成14年5月27日 (2002. 5. 27)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 津端 敏男

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成株式会社内

(72) 発明者 下山田 倫子

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成株式会社内

(74) 代理人 100096828

弁理士 渡辺 敬介

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 負極材料、その製造方法及び蓄電素子

(57) 【要約】

【課題】 活性炭の表面に炭素質材料を被着させた複合多孔性材料からなり、高容量を有し、かつ高出力の非水系リチウム型蓄電素子用負極材料を提供する。

【解決手段】 複合多孔性材料の直径 2 0 Å未満の細孔に由来するマイクロ孔量 V_{m12} を 0. 0 1 ~ 0. 4 0 (cc/g)、直径 2 0 ~ 5 0 0 Åの細孔に由来するメソ孔量 V_{m22} を 0. 0 1 ~ 0. 2 0 (cc/g) とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 活性炭の表面に炭素質材料を有する複合多孔性材料であって、該複合多孔性材料についての直径20Å未満の細孔に由来するマイクロ孔量を V_{m12}

(cc/g)、直径20～500Åの細孔に由来するメソ孔量を V_{m22} (cc/g)とする時、

$$0.01 \leq V_{m12} \leq 0.40$$

$$0.01 \leq V_{m22} \leq 0.20$$

である複合多孔性材料よりなることを特徴とする非水系リチウム型蓄電素子用負極材料。

【請求項2】 上記複合多孔性材料において、上記活性炭についての直径20Å未満の細孔に由来するマイクロ孔量を V_{m11} (cc/g)、直径20～500Åの細孔に由来するメソ孔量を V_{m21} (cc/g)とする時、

$$0.01 \leq V_{m12}/V_{m11} \leq 0.70$$

$$0.05 \leq V_{m22}/V_{m21} \leq 0.80$$

であることを特徴とする請求項1に記載の非水系リチウム型蓄電素子用負極材料。

【請求項3】 上記複合多孔性材料において、 $V_{m12}/V_{m11} < V_{m22}/V_{m21}$ であることを特徴とする請求項2に記載の非水系リチウム型蓄電素子用負極材料。

【請求項4】 上記複合多孔性材料において、炭素質材料/活性炭の重量比が0.25～1.00であることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の非水系リチウム型蓄電素子用負極材料。

【請求項5】 上記複合多孔性材料の水素原子/炭素原子の原子数比が0.35以下0.05以上であることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の非水系リチウム型蓄電素子用負極材料。

【請求項6】 上記複合多孔性材料のX線広角回折法による(002)面の面間隔 d_{002} が3.6Å以上4.0Å以下であり、c軸方向の結晶子サイズ L_c が8Å以上20Å以下であることを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載の非水系リチウム型蓄電素子用負極材料。

【請求項7】 上記活性炭の V_{m11} 、 V_{m21} が $V_{m11} \leq 1$ 、 $V_{m21} \leq 0.5$ であることを特徴とする請求項2から6のいずれかに記載の非水系リチウム型蓄電素子用負極材料。

【請求項8】 活性炭の表面でピッチの揮発成分あるいは熱分解成分を熱反応させることにより炭素質材料を被着させることを特徴とする請求項1から7のいずれかに記載の非水系リチウム型蓄電素子用負極材料の製造方法。

【請求項9】 上記請求項1から7のいずれかに記載された非水系リチウム型蓄電素子用負極材料が負極に用いられていることを特徴とする蓄電素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高エネルギー密度と高出力とを兼ね備えた非水系リチウム型蓄電素子用負極材料、その製造方法及び蓄電素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、地球環境の保全および省資源を目指したエネルギーの有効利用の観点から、深夜電力貯蔵システム、太陽光発電技術に基づく家庭用分散型蓄電システム、電気自動車用の蓄電システムなどが注目を集めている。

10 【0003】 これらの蓄電システムにおける第一の要求事項は、用いられる電池のエネルギー密度が高いことである。この様な要求に対応すべく、リチウム電池電力貯蔵技術研究組合(LIBES)などにより、高エネルギー密度電池の有力候補として、リチウムイオン電池の開発が精力的に進められている。

【0004】 第二の要求事項は、出力特性が安定していることである。例えば、高効率エンジンと蓄電システムとの組み合わせ(例えば、ハイブリッド電気自動車)、あるいは燃料電池と蓄電システムとの組み合わせ(例えば、燃料電池電気自動車)において、エンジンあるいは燃料電池が最大効率で運転するためには、一定出力での運転が必須であり、負荷側の出力変動あるいはエネルギー回生に対応するために、蓄電システムにおける高出力放電特性および/または高率充電受け入れ特性が要求されている。

【0005】 現在、高出力蓄電デバイスとしては、電極に活性炭を用いた大型電気二重層キャパシタが開発されており、信頼性(サイクル特性、高温保存特性)が高く、2kW/lを超える出力特性を有する。これら電気二重層キャパシタは、上記高出力が要求される分野で最適のデバイスと考えられるが、そのエネルギー密度は、1～5Wh/l程度に過ぎず、実用化には出力持続時間(エネルギー密度)が足枷となっている。

【0006】 一方、現在ハイブリッド電気自動車で採用されているニッケル水素電池は、2kW/l以上の高出力を実現し、かつ160Wh/l程度のエネルギー密度を有している。しかしながら、そのエネルギー密度、出力をより一層高めるとともに、高温での安定性を更に改善させることにより、信頼性をより一層向上させるための研究が精力的に進められている。

【0007】 また、リチウムイオン電池においても、高出力化に向けての研究が進められている。例えば、放電深度(素子の放電容量の何%を放電した状態かをあらわす値)50%において3kW/lを超える高出力が得られるリチウムイオン電池が開発されているが、そのエネルギー密度は、100Wh/l以下であり、リチウムイオン電池の最大の特徴である高エネルギー密度を敢えて抑制した設計となっている。また、その信頼性(サイクル特性、高温保存特性)については、上記キャパシタに比べ劣る為、信頼性をより一層向上させるための研究が

精力的に進められている。

【0008】上記の様に高出力、高エネルギー密度、信頼性とを兼ね備えた電池・キャパシタの実用化が強く求められているが、現在のところ、この技術的要求を充足する電池・キャパシタは開発されていない。

【0009】キャパシタのエネルギー密度は容量と耐電圧に比例する。電気二重層キャパシタの耐電圧は2～3V程度であり、電解液にリチウム塩を含む非水系電解液を用い耐電圧を向上しようとする試みがある。例えば、特開平11-121285号公報、特開平11-297578号公報、特開2000-124081号公報などには、正極、負極に活性炭を用い、電解液にリチウム塩を含む非水系電解液を用いるキャパシタが開示されているが、負極活性炭のリチウムイオンに対する充放電効率が悪い為、サイクル特性に問題を残していた。また、特開昭60-182670号公報、特開平8-107048号公報、特開平10-277333号公報などには正極に活性炭、負極に黒鉛などの炭素材料を用いる検討がされているが、負極の黒鉛などの炭素材料は活性炭に比べ出力特性が劣る為、キャパシタの特徴である出力が十分に得られないという問題が残されていた。

【0010】一方、特開2001-229926号公報には、BET法による比表面積が20～1000m²/gである炭素系材料からなり、初期効率30%以上、4000mA/gの速度での放電において300mAh/g以上の容量を有することを特徴とするリチウム系二次電池用負極材料が開示されている。該負極材料はリチウムイオンに対する充放電効率が高く、出力特性に優れた材料である。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来のキャパシタよりも高容量を有し、従来の電池よりも高出力である、非水系リチウム型高出力蓄電素子用負極材料及びその製造方法、ないしは該負極材料を用いた蓄電素子を提供することを主な目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述の特開2001-229926号公報に記載されたBET法による比表面積が20～1000m²/gである炭素系材料を非水系リチウム型蓄電素子用負極材料に使用するために最適化するにあたって、単純にBET法による比表面積を上記公報に記載された範囲より更に狭い範囲に限定してもより高容量かつ高出力の負極材料は得られないが、特定の細孔分布を有する複合多孔性材料が、高容量かつ高出力を兼ね備えることを見出した。

【0013】すなわち、本発明は、下記の非水系リチウム型蓄電素子用負極材料、その製造方法及び蓄電素子を提供する。

【0014】1. 活性炭の表面に炭素質材料を有する複合多孔性材料であって、該複合多孔性材料についての直

径20Å未満の細孔に由来するマイクロ孔量をVm12(cc/g)、直径20～500Åの細孔に由来するメソ孔量をVm22(cc/g)とする時、

$$0.01 \leq Vm12 \leq 0.40$$

$$0.01 \leq Vm22 \leq 0.20$$

である複合多孔性材料よりなることを特徴とする非水系リチウム型蓄電素子用負極材料。

【0015】2. 上記複合多孔性材料において、上記活性炭についての直径20Å未満の細孔に由来するマイクロ孔量をVm11(cc/g)、直径20～500Åの細孔に由来するメソ孔量をVm21(cc/g)とする時、

$$0.01 \leq Vm12/Vm11 \leq 0.70$$

$$0.05 \leq Vm22/Vm21 \leq 0.80$$

であることを特徴とする1項記載の非水系リチウム型蓄電素子用負極材料。

【0016】3. 上記複合多孔性材料において、Vm12/Vm11 < Vm22/Vm21であることを特徴とする2項記載の非水系リチウム型蓄電素子用負極材料。

【0017】4. 上記複合多孔性材料において、炭素質材料/活性炭の重量比が0.25～1.00であることを特徴とする1項から3項のいずれかに記載の非水系リチウム型蓄電素子用負極材料。

【0018】5. 上記複合多孔性材料の水素原子/炭素原子の原子数比が0.35以下0.05以上であることを特徴とする1項から4項のいずれかに記載の非水系リチウム型蓄電素子用負極材料。

【0019】6. 上記複合多孔性材料のX線広角回折法による(002)面の面間隔d002が3.6Å以上4.0Å以下であり、c軸方向の結晶子サイズLcが8Å以上20Å以下であることを特徴とする1項から5項のいずれかに記載の非水系リチウム型蓄電素子用負極材料。

【0020】7. 上記活性炭のVm11、Vm21がVm11 ≤ 1、Vm21 ≤ 0.5であることを特徴とする2項から6項のいずれかに記載の非水系リチウム型蓄電素子用負極材料。

【0021】8. 活性炭の表面でピッチの揮発成分あるいは熱分解成分を熱反応させることにより炭素質材料を被着させることを特徴とする1項から7項のいずれかに記載の非水系リチウム型蓄電素子用負極材料の製造方法。

【0022】9. 上記1項から7項のいずれかに記載された、非水系リチウム型高出力蓄電素子用負極材料が負極に用いられていることを特徴とする蓄電素子。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態につき詳細に説明する。

【0024】本発明における複合多孔性材料は、活性炭の表面に炭素質材料を被着させたものであり、活性炭に

についての直径 20 Å 未満の細孔に由来するマイクロ孔量（活性炭における直径 20 Å 未満の細孔の体積）を V_{m11} (cc/g)、活性炭についての直径 20~500 Å の細孔に由来するメソ孔量（活性炭における直径 20~500 Å の細孔の体積）を V_{m21} (cc/g) とし、複合多孔性材料についての直径 20 Å 未満の細孔に由来するマイクロ孔量（複合多孔性材料における直径 20 Å 未満の細孔の体積）を V_{m12} (cc/g)、複合多孔性材料についての直径 20~500 Å の細孔に由来するメソ孔量（複合多孔性材料における直径 20~500 Å の細孔の体積）を V_{m22} (cc/g) とする時、本発明の第 1 の態様では、

$$0.01 \leq V_{m12} \leq 0.40$$

$$0.01 \leq V_{m22} \leq 0.20$$

であることを特徴とし、本発明の第 2 の態様では、第 1 の態様の要件に追加して更に、

$$0.01 \leq V_{m12}/V_{m11} \leq 0.70$$

$$0.05 \leq V_{m22}/V_{m21} \leq 0.80$$

であることを特徴とする。

【0025】本発明の複合多孔性材料は、例えば、活性炭と炭素質材料前駆体を共存させた状態で熱処理することにより得ることができる。

【0026】原料に用いる活性炭は、得られる複合多孔性材料が所望の特性を発揮する限り、活性炭とする前の原材料などに特に制限はなく、石油系、石炭系、植物系、高分子系などの各種の原材料から得られた市販品を使用することができ、平均粒径 1~500 μm 程度（より好ましくは 1~50 μm）の活性炭粉末を用いることが好ましい。

【0027】炭素質材料前駆体とは、熱処理することにより、活性炭に炭素質材料を被着させることができる液体又は溶剤に溶解可能な有機質材料で、例えばピッチ、メソカーボンマイクロビーズ、コークスあるいはフェノール樹脂などの合成樹脂などを挙げることができる。これらの炭素質材料前駆体の中でも、安価なピッチを用いることが製造コスト上好ましい。ピッチは、大別して石油系ピッチと石炭系ピッチとに分けられる。例えば、石油系ピッチとしては、原油の蒸留残渣、流動性接触分解残渣（デカントオイルなど）、サーマルクラッカーからのボトム油、ナフサクラッキングの際に得られるエチレンタルなどが例示される。

【0028】上記ピッチを用いる場合、本発明の複合多孔性材料は、活性炭の表面でピッチの揮発成分あるいは熱分解成分を熱反応させることにより、活性炭に炭素質材料を被着させることにより得られる。この場合、200~500℃程度の温度において、ピッチの揮発成分、あるいは、熱分解成分の活性炭細孔内への被着が進行し、400℃以上で該被着成分が炭素質材料となる反応が進行する。熱処理時のピーク温度は得られる複合多孔性材料の特性、熱反応パターン、熱反応雰囲気などによ

り適宜決定されるものであるが、400℃以上であることが好ましく、更に好ましくは 450℃~1000℃であり、特に 500~800℃程度のピーク温度であることが好ましい。また、熱処理時のピーク温度を維持する時間は 30 分間から 10 時間であればよく、好ましくは 1 時間から 7 時間、更に好ましくは 2 時間から 5 時間である。500~800℃程度のピーク温度で 2 時間から 5 時間熱処理する場合、活性炭表面に被着している炭素質材料は多環芳香族系炭化水素になっているものと考えられる。

【0029】本発明の複合多孔性材料において、水素原子/炭素原子の原子数比（以下、H/C という。）は、0.05 以上 0.35 以下であることが好ましく、0.05 以上 0.15 以下であることがより好ましい。H/C が上限値を上回る場合には、活性炭表面に被着している炭素質材料多環芳香族系共役構造が十分に発達していないので、容量および効率が低くなるのに対し、下限値を下回る場合には、炭素化が過度に進行して、十分な容量が得られない場合がある。

【0030】本発明における活性炭は、前記のように、直径 20 Å 未満の細孔に由来するマイクロ孔量を V_{m11} (cc/g)、直径 20~500 Å の細孔に由来するメソ孔量を V_{m21} (cc/g) とする時、 $V_{m11} \leq 1$ 、 $V_{m21} \leq 0.5$ であることが好ましい。上限を超える場合、すなわち、活性炭の細孔量が一定値より多い場合、上記本発明の細孔構造を得る為に多くの炭素質材料を被着させる必要があり、細孔構造をコントロールしにくくなる。

【0031】ここで、マイクロ孔量及びメソ孔量は、窒素を吸着質とし等温線の測定を行ない、マイクロ孔量は MP 法により、メソ孔量は B J H 法により算出した。MP 法とは、「t-プロット法」(B. C. Lippens, J. H. de Boer, J. Catalysis, 4, 319 (1965)) を用いて、マイクロ孔容積、マイクロ孔面積、およびマイクロ孔の分布を求める方法を意味する。MP 法は、M. Mikhail, Brunauer, Bodor により考案された方法である (R. S. Mikhail, S. Brunauer, E. E. Bodor, J. Colloid Interface Sci., 26, 45 (1968))。また、B J H 法は一般的にメソ孔の解析に用いられる計算方法で、Barrett, Joyner, Halenda により提唱されたものである (E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. Halenda, J. Amer. Chem. Soc., 73, 373 (1951))。

【0032】本発明の複合多孔性材料は活性炭の表面に炭素質材料を被着させたものであるが、特に、活性炭の細孔内部に炭素質材料を被着させた後の細孔分布が重要

であり、活性炭に炭素質材料を被着させた後の複合多孔性材料のマイクロ孔量、メソ孔量により規定できる。後述の実施例でも明らかなように、類似したBET比表面積を持つ複合多孔性材料の効率が大幅に異なることがある。すなわち、BET比表面積の規定による効率の最適化は困難である。それに対し、本発明で規定したマイクロ孔量・メソ孔量は、特定の範囲を選択することで、効率のよいものを選ぶことが可能である。

【0033】本発明の第1の態様においては、複合多孔性材料についての直径20Å未満の細孔に由来するマイクロ孔量を V_{m12} (cc/g)、直径20~500Åの細孔に由来するメソ孔量を V_{m22} (cc/g)とする時、 $0.01 \leq V_{m12} \leq 0.40$ 、 $0.01 \leq V_{m22} \leq 0.20$ であり、より好ましくは $0.01 \leq V_{m12} \leq 0.30$ 、 $0.01 \leq V_{m22} \leq 0.10$ である。各細孔量が上限以上の場合、リチウムに対する充放電効率が低下し、下限以下の場合出力特性が得られ難くなる。

【0034】また、本発明で重要なことは、活性炭の表面に炭素質材料を被着させる量にあり、これは活性炭に炭素質材料を被着させる前後のマイクロ孔量、メソ孔量の比により規定できる。すなわち、本発明の第2の態様においては、上述の複合多孔性材料のマイクロ孔量、メソ孔量の関係に加えて、複合多孔性材料の原料である活性炭のマイクロ孔量、メソ孔量の関係を規定しているもので、 $0.01 \leq V_{m12}/V_{m11} \leq 0.70$ 、 $0.05 \leq V_{m22}/V_{m21} \leq 0.80$ であることが好ましく、より好ましくは $0.01 \leq V_{m12}/V_{m11} \leq 0.40$ 、 $0.05 \leq V_{m22}/V_{m21} \leq 0.50$ である。各細孔量の比の値が上限以上の場合、リチウムに対する充放電効率が低下し、下限以下の場合出力特性が得られ難くなる。また、 $V_{m12}/V_{m11} < V_{m22}/V_{m21}$ であることが好ましい。この関係は炭素質材料を被着させることによるマイクロ孔量の減少率がメソ孔量の減少率に比べ大きいことが好ましいことを示す。

【0035】また、本発明においては、一般の表面コーティングとは異なり、活性炭の表面に炭素質材料を被着させた後にも凝集がなく、該活性炭の平均粒径にほとんど変化がないことを特徴とする。このことと、前述のようにマイクロ孔量、メソ孔量が減少していることから、本発明においては、被着する炭素質材料の原料となるピッチなどの揮発成分、あるいは、熱分解成分の大部分は、活性炭細孔内に被着し、この被着成分が炭素質材料となる反応が進行したものと推測できる。

【0036】上記、細孔構造（マイクロ量、メソ孔量の関係）を実現する為には、一般に、炭素質材料/活性炭の重量比（以下、複合比という）が0.25~1.00程度となる。容量を重視する場合には複合比が0.25~0.45の範囲が好ましく、効率を重視する場合には複合比が0.55~1.00の範囲が好ましい。ただ

し、複合比がこの範囲内にあっても、上記細孔構造が範囲内にない場合、期待する効果が得られない。この複合比は、製造条件、例えば活性炭と被着する炭素質材料の原料となるピッチの仕込比率、該ピッチの軟化点などにより制御することが可能である。

【0037】本発明の複合多孔性材料は活性炭に由来するアモルファス構造を有するが、同時に、主に被着した炭素質材料に由来する結晶構造を有する。X線広角回折法によると、本発明の複合多孔性材料は、(002)面の面間隔 d_{002} が3.60Å以上4.00Å以下であり、このピークの半価幅から得られるc軸方向の結晶子サイズ L_c が8.0Å以上20.0Å以下であるものが好ましく、 d_{002} が3.60Å以上3.75Å以下であり、このピークの半価幅から得られるc軸方向の結晶子サイズ L_c が11.0Å以上16.0Å以下であるものがより好ましい。

【0038】本発明の負極材料は、公知の手法により負極に成型した後、リチウム塩を含む非水系電解液と活性炭よりなる正極を組みあわせた非水系リチウム型高出力蓄電素子の構成材料として使用することができる。

【0039】例えば、本発明の複合多孔性材料を負極材料として使用する電極は、公知のリチウムイオン電池、キャパシタなどの電極製造技術により製造することが可能であり、例えば、結着剤である樹脂の有機溶剤溶液を用いて、該負極材料を集電体である金属上に塗着し、乾燥し、必要に応じてプレスすることにより得ることができる。

【0040】本発明による非水系リチウム型高出力蓄電素子用負極材料あるいはこの非水系リチウム型高出力蓄電素子用負極材料を用いた電極中には、あらかじめリチウムをドーブしておくことができる。リチウムをドーブしておくことにより、素子の初期効率、容量および出力特性を制御することが可能である。

【0041】前記の開示に従って作成された本発明の蓄電素子は、その好ましい態様においては、1C放電時の放電容量に対する100C放電時の放電容量の比が0.4を超える蓄電素子を得ることができる。

【0042】

【実施例】以下に、実施例、比較例を示し、本発明の特徴とするところを更に明確にする。

【0043】実施例1

市販のピッチ系活性炭（BET比表面積1955m²/g）150gをステンレススチールメッシュ製の籠に入れ、石炭系ピッチ（軟化点：110℃）300gを入れたステンレス製バットの上に置き、電気炉（炉内有効寸法300mm×300mm×300mm）内に設置して、熱反応を行った。原料の活性炭のH/Cは0.03であり、窒素を吸着質とし等温線の測定より計算される直径20Å以下の細孔に由来するマイクロ孔量 V_{m11} (cc/g)、直径20~500Åの細孔に由来するメ

ソ孔量 V_{m21} (cc/g) はそれぞれ $V_{m11} = 0.779$ 、 $V_{m21} = 0.138$ であった。熱処理は窒素雰囲気下で、 $670^\circ C$ まで4時間で昇温し、同温度で4時間保持し、続いて自然冷却により $60^\circ C$ まで冷却した後、炉から取り出した。

【0044】得られた生成物（本発明の複合多孔性材料）は、BET比表面積 $245 m^2/g$ であり、重量は $232.7 g$ であった。原料活性炭の重量から 55.1% 増加していることから計算される複合比は 0.551 となる。得られた複合多孔性材料の H/C は 0.12 であり、重量増加、原料活性炭の H/C から計算される活性炭細孔内に被着した炭素質材料の H/C は 0.28 であり、多環芳香族系炭化水素と考えられる。

【0045】X線回折測定によれば、得られた複合多孔性材料の d_{002} は 3.66 \AA 、 L_c は 12.1 \AA であり、窒素を吸着質とし等温線の測定より計算される直径 20 \AA 以下の細孔に由来するマイクロ孔量を V_{m12} (cc/g)、直径 $20 \sim 500 \text{ \AA}$ の細孔に由来するメソ孔量を V_{m22} (cc/g) はそれぞれ $V_{m11} = 0.0926$ 、 $V_{m21} = 0.0344$ であり、 $V_{m12}/V_{m11} = 0.119$ 、 $V_{m22}/V_{m21} = 0.25$ であった。

【0046】次いで、上記で得た複合多孔性材料 83.4 重量部、アセチレンブラック 8.3 重量部および $PVdF$ （ポリフッ化ビニリデン） 8.3 重量部と NMP （ N -メチルピロリドン）を混合して、スラリーを得た。得られたスラリーを厚さ $14 \mu m$ の銅箔の片面に塗布し、乾燥し、プレスして、厚さ $40 \mu m$ の電極を得た。

【0047】上記で得られた電極を作用極として使用し、金属リチウムを対極および参照極として使用し、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを $3:7$ 重量比で混合した溶媒に $1 mol/l$ の濃度に $LiPF_6$ を溶解した溶液を電解液として使用して、アルゴンドライボックス中で電気化学セルを作成した。リチウムのドーピングは、まずリチウム電位に対して $1 mV$ になるまで複合多孔性材料の重量に対して $200 mA/g$ の速度で行い、リチウム電位に対して $1 mV$ の定電圧印加しする操作を合計8時間実施し、ドーピングを終了した。次いで、複合多孔性材料の重量に対し $200 mA/g$ の速度でリチウム電位に対して $2 V$ まで脱ドーピングを行ったところ、脱ドーピング容量 $393 mA \cdot h/g$ 、初期効率 53.3% の値を得た。

【0048】比較例1

原料の活性炭をそのまま負極材料として用いる以外は実施例1と同様の方法で電極を作成し、リチウム脱ドーピング容量、効率を測定した。容量 $360 mA \cdot h/g$ 、初期効率 23% の値を得た。従来の電気二重層用キャパシタに用いられる活性炭はリチウムに対する効率が実施例1に用いられる複合多孔性材料に比べて著しく劣ること

から、非水系リチウム型高出力蓄電素子に用いることは困難である。

【0049】実施例2

市販のピッチ系活性炭（比表面積 $1955 m^2/g$ ） $150 g$ をステンレススチールメッシュ製の籠に入れ、石炭系ピッチ（軟化点： $110^\circ C$ ） $150 g$ を入れたステンレス製バットの上に置き、電気炉（炉内有効寸法 $300 mm \times 300 mm \times 300 mm$ ）内に設置して、熱処理を行った。以下実施例1と同様にして、得られる複合多孔性材料の物性、リチウム脱ドーピング容量、効率を測定した。結果を表1に示す。

【0050】実施例3

市販のピッチ系活性炭（比表面積 $1955 m^2/g$ ） $150 g$ をステンレススチールメッシュ製の籠に入れ、石炭系ピッチ（軟化点： $110^\circ C$ ） $600 g$ を入れたステンレス製バットの上に置き、電気炉（炉内有効寸法 $300 mm \times 300 mm \times 300 mm$ ）内に設置して、熱処理を行った。以下実施例1と同様にして、得られる複合多孔性材料の物性、リチウム脱ドーピング容量、効率を測定した。結果を表1に示す。

【0051】実施例4

市販のピッチ系活性炭（比表面積 $1955 m^2/g$ ） $150 g$ をステンレススチールメッシュ製の籠に入れ、石炭系ピッチ（軟化点： $280^\circ C$ ） $300 g$ を入れたステンレス製バットの上に置き、電気炉（炉内有効寸法 $300 mm \times 300 mm \times 300 mm$ ）内に設置して、熱処理を行った。以下実施例1と同様にして、得られる複合多孔性材料の物性、リチウム脱ドーピング容量、効率を測定した。結果を表1に示す。

【0052】実施例5

市販のピッチ系活性炭（比表面積 $1955 m^2/g$ ） $150 g$ をステンレススチールメッシュ製の籠に入れ、石炭系ピッチ（軟化点： $38^\circ C$ ） $600 g$ を入れたステンレス製バットの上に置き、電気炉（炉内有効寸法 $300 mm \times 300 mm \times 300 mm$ ）内に設置して、熱処理を行った。以下実施例1と同様にして、得られる複合多孔性材料の物性、リチウム脱ドーピング容量、効率を測定した。結果を表1に示す。

【0053】実施例6

市販のやしがら活性炭（比表面積 $1566 m^2/g$ ） $150 g$ をステンレススチールメッシュ製の籠に入れ、石炭系ピッチ（軟化点： $280^\circ C$ ） $300 g$ を入れたステンレス製バットの上に置き、電気炉（炉内有効寸法 $300 mm \times 300 mm \times 300 mm$ ）内に設置して、熱処理を行った。以下実施例1と同様にして、得られる複合多孔性材料の物性、リチウム脱ドーピング容量、効率を測定した。結果を表1に示す。

【0054】

【表1】

| 実施例 | BET 比表面積 (m^2/g) | 複合比 | マクロ孔量 V_{m12} (cc/g) | ミクロ孔量 V_{m22} (cc/g) | V_{m12} / V_{m11} | V_{m22} / V_{m21} | H/C | d002 (Å) | L_c (Å) | 容量 (mAh/g) | 効率 (%) |
|------|--|-------|------------------------------|------------------------------|--------------------------|--------------------------|------|-------------|--------------|---------------|-----------|
| 実施例1 | 246 | 0.551 | 0.0926 | 0.0344 | 0.119 | 0.250 | 0.12 | 3.66 | 12.1 | 393 | 53.3 |
| 実施例2 | 648 | 0.316 | 0.2498 | 0.0543 | 0.321 | 0.395 | 0.09 | 3.72 | 12.6 | 449 | 41.9 |
| 実施例3 | 81 | 0.697 | 0.0281 | 0.0176 | 0.036 | 0.128 | 0.13 | 3.67 | 12.6 | 347 | 60.3 |
| 実施例4 | 707 | 0.775 | 0.0137 | 0.0117 | 0.018 | 0.085 | 0.14 | 3.61 | 13.1 | 384 | 66.7 |
| 実施例5 | 39 | 0.285 | 0.2849 | 0.0667 | 0.366 | 0.401 | 0.09 | 3.69 | 11.3 | 418 | 41.1 |
| 実施例6 | 754 | 0.280 | 0.3068 | 0.093 | 0.477 | 0.559 | 0.13 | 3.69 | 15.5 | 337 | 35.1 |
| 比較例1 | 1956 | 0.000 | 0.779 | 0.138 | 1.000 | 1.000 | 0.03 | — | — | 360 | 23 |

【0055】実施例7

厚さ150 μm の石油ピッチ系の活性炭電極を正極、実施例1の複合多孔性材料よりなる電極を負極とし、非水系リチウム型高出力蓄電素子を組立てた。この時、負極として材料重量あたり500mAh/gのリチウムを電気化学的にブリーディングしたものを使用し、電解液としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを3:7重量比で混合した溶媒に1mol/lの濃度にLiPF₆を溶解した溶液を使用した。

【0056】作成した蓄電素子を1mAの電流で3.8Vまで充電し、その後3.8Vの定電圧を印加する定電流定電圧充電を8時間行った。続いて、1mAの定電流で2.0Vまで放電した。放電容量は、0.9mAhであった。次に同様の充電を行い100mAで放電2.0Vまで放電したところ、0.65mAhの容量が得られた。1Cでの放電容量に対する100Cでの放電容量の比は0.72であった。

【0057】実施例8

厚さ150 μm の石油ピッチ系の活性炭電極を正極、実施例2の複合多孔性材料よりなる電極を負極とし、非水系リチウム型高出力蓄電素子を組立てた。この時、負極として材料重量あたり700mAh/gのリチウムを電気化学的にブリーディングしたものを使用し、電解液としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを3:7重量比で混合した溶媒に1mol/lの濃度にLiPF₆を溶解した溶液を使用した。

【0058】作成した蓄電素子を1mAの電流で3.8Vまで充電し、その後3.8Vの定電圧を印加する定電流定電圧充電を8時間行った。続いて、1mAの定電流*

*で2.0Vまで放電した。放電容量は、0.9mAhであった。次に同様の充電を行い100mAで放電2.0Vまで放電したところ、0.58mAhの容量が得られた。1Cでの放電容量に対する100Cでの放電容量の比は0.64であった。

【0059】実施例9

厚さ150 μm の石油ピッチ系の活性炭電極を正極、実施例3の複合多孔性材料よりなる電極を負極とし非水系リチウム型高出力蓄電素子を組立てた。この時、負極として材料重量あたり400mAh/gのリチウムを電気化学的にブリーディングしたものを使用し、電解液としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを3:7重量比で混合した溶媒に1mol/lの濃度にLiPF₆を溶解した溶液を使用した。

【0060】作成した蓄電素子を1mAの電流で3.8Vまで充電し、その後3.8Vの定電圧を印加する定電流定電圧充電を8時間行った。続いて、1mAの定電流で2.0Vまで放電した。放電容量は、0.9mAhであった。次に同様の充電を行い100mAで放電2.0Vまで放電したところ、0.62mAhの容量が得られた。1Cでの放電容量に対する100Cでの放電容量の比は0.69であった。

【0061】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明によれば、従来のキャパシタよりも高容量を有し、従来の電池よりも高出力である、非水系リチウム型蓄電素子用負極材料を容易に得ることができ、更には、該負極材料を用いた高性能の蓄電素子を得ることができるものである。

フロントページの続き

(72)発明者 佐竹 久史

大阪府大阪市中央区平野町4丁目1-2
株式会社関西新技術研究所内

(72)発明者 王 生龍

大阪府大阪市中央区平野町4丁目1-2
株式会社関西新技術研究所内

(72)発明者 岡野 夕紀子

大阪府大阪市中央区平野町4丁目1-2
株式会社関西新技術研究所内

(72)発明者 木下 肇

大阪府大阪市中央区平野町4丁目1-2
株式会社関西新技術研究所内

(72) 発明者 矢田 静邦
大阪府大阪市中央区平野町 4 丁目 1 - 2
株式会社関西新技術研究所内

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AL06 AL08
AL19 AM03 AM07 CJ02 CJ22
DJ12 DJ13 DJ17 HJ02 HJ06
HJ09 HJ13
5H050 AA02 AA07 AA08 BA00 BA15
CB07 CB09 CB30 FA12 FA13
FA18 FA19 GA02 GA22 HA02
HA06 HA09 HA13